

PATENT
Customer No. 22,852
Attorney Docket No. 02886.0084-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
)
Seiji OKAWARA) Group Art Unit: Not Assigned
)
Application No.: Not Assigned) Examiner: Not Assigned
)
Filed: September 12, 2003)
)
For: FILTER CATALYST FOR)
PURIFYING EXHAUST GASES)
AND ITS MANUFACTURING)
METHOD THEREOF)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

CLAIM FOR PRIORITY

Sir:


Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicant hereby claims the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 2002-268245, filed September 13, 2002, for the above-identified United States Patent Application.

In support of Applicant claims for priority, a certified copy of the priority application is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: September 12, 2003

By: 
James W. Edmondson
Reg. No. 33,871

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 3 日
Date of Application:

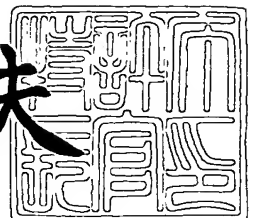
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 8 2 4 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 6 8 2 4 5]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 2 8 9 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013135

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 F01N 3/02

【発明の名称】 排ガス浄化フィルタ触媒及びその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 大河原 誠治

【特許出願人】

 【識別番号】 000003207

 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

 【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】

 【識別番号】 100081776

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大川 宏

 【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009438

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化フィルタ触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、該流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、該流入側セルと該流出側セルを区画し平均細孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の細孔を有するセル隔壁と、 からのハニカム構造体と、

該セル隔壁の表面及び細孔内表面に形成され、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の多孔質酸化物である第 1 担体と、平均粒径が該セル隔壁の平均細孔径の $1/20\sim 1/2$ の範囲にある多孔質酸化物である第 2 担体と、触媒金属と、を含む触媒層と、 となり、

該触媒層には該第 2 担体が存在する部分と存在しない部分とがあり、該触媒層の表面が凹凸形状となっていることを特徴とする排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項 2】 前記第 2 担体は前記第 1 担体よりなる層の表面に担持されている請求項 1 に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項 3】 前記セル隔壁の気孔率が $60\sim 80\%$ である請求項 1 に記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項 4】 前記触媒層は、前記第 1 担体及び前記第 2 担体の少なくとも一方に担持された、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる NO_x 吸蔵材を含む請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項 5】 前記触媒層は、低温で NO_x を吸着し高温で NO_x を放出する NO_x 吸着材を含む請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載の排ガス浄化フィルタ触媒。

【請求項 6】 排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、該流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、該流入側セルと該流出側セルを区画し平均細孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の細孔を有するセル隔壁と、 からのハニカム構造体を用意し、

平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の多孔質酸化物を主とするスラリーを該セル隔壁にウオ

ッシュコートして第1担体層を形成し、次いで平均粒径が該セル隔壁の平均細孔径の $1/20 \sim 1/2$ の範囲にある多孔質酸化物を主とするスラリーを該セル隔壁にウォッシュコートして第2担体層を形成することを特徴とする排ガス浄化フィルタ触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディーゼルエンジンからの排ガスなど、パティキュレートを含む排ガスを浄化する排ガス浄化フィルタ触媒とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ガソリンエンジンについては、排ガスの厳しい規制とそれに対処できる技術の進歩とにより、排ガス中の有害成分は確実に減少されてきている。しかし、ディーゼルエンジンについては、有害成分がパティキュレート（粒子状物質：炭素微粒子、サルフェート等の硫黄系微粒子、高分子量炭化水素微粒子等、以下PMという）として排出されるという特異な事情から、規制も技術の進歩もガソリンエンジンに比べて遅れている。

【0003】

現在までに開発されているディーゼルエンジン用排ガス浄化装置としては、大きく分けてトラップ型の排ガス浄化装置（ウォールフロー）と、オープン型の排ガス浄化装置（ストレートフロー）とが知られている。このうちトラップ型の排ガス浄化装置としては、セラミック製の目封じタイプのハニカム体（ディーゼルPMフィルタ（以下DPFという））が知られている。このDPFは、セラミックハニカム構造体のセルの開口部の両端を例えば交互に市松状に目封じしてなるものであり、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するセル隔壁とよりなり、セル隔壁の細孔で排ガスを濾過してPMを捕集することで排出を抑制するものである。

【0004】

しかしDPFでは、PMの堆積によって圧損が上昇するため、何らかの手段で堆積したPMを定期的に除去して再生する必要がある。そこで従来は、圧損が上昇した場合にバーナあるいは電気ヒータ等で堆積したPMを燃焼させることでDPFを再生することが行われている。しかしながらこの場合には、PMの堆積量が多いほど燃焼時の温度が上昇し、それによる熱応力でDPFが破損する場合もある。

【0005】

そこで近年では、DPFのセル隔壁の表面にアルミナなどからコート層を形成し、そのコート層に白金(Pt)などの触媒金属を担持した連続再生式DPFが開発されている。この連続再生式DPFによれば、捕集されたPMが触媒金属の触媒反応によって酸化燃焼するため、捕集と同時にあるいは捕集に連続して燃焼させることでDPFを再生することができる。そして触媒反応は比較的低温で生じること、及び捕集量が少ないうちに燃焼できることから、DPFに作用する熱応力が小さく破損が防止されるという利点がある。

【0006】

このような連続再生式DPFとして、例えば特開平09-173866号公報には、セル隔壁の表面にはセル隔壁の平均細孔径より大きな粒径の活性アルミナよりなる多孔質コート層を形成し、細孔内部にはセル隔壁の平均細孔径より小さな粒径の活性アルミナをコーティングし、さらに触媒金属を担持したものが開示されている。この連続再生式DPFによれば、コート層の比表面積を増加させながら圧損を低くすることができる。

【0007】

また特開平09-220423号公報には、セル隔壁の気孔率が40～65%で、平均細孔径が5～35 μ mであり、コート層を構成する多孔質酸化物はセル隔壁の平均細孔径より小さい粒径のものが90wt%以上を占めている構成のものが開示されている。このような高比表面積の多孔質酸化物をコートすることにより、セル隔壁の表面だけでなく細孔の内部表面にまでコート層を形成することができる。またコート量を一定とすればコート厚さを薄くすることができるので、圧損の増大を抑制することができる。

【0008】

そして特開平06-159037号公報には、上記コート層にさらに NO_x 吸蔵材を担持した連続再生式DPFが記載されている。このようにすれば NO_x 吸蔵材に NO_x を吸蔵することができ、軽油などの還元剤を噴霧することで吸蔵された NO_x を還元して浄化することが可能となる。

【0009】

ところが連続再生式DPFにおいては、圧損との兼ね合いからコート量が制約され、触媒金属の担持量を多くすることができず活性に制約があるという問題がある。薄いコート層に多くの触媒金属を担持すると、触媒金属の担持密度が大きくなり高温時の粒成長によって耐久性が低下するからである。

【0010】

例えば特開平09-173866号公報に記載の技術では、大きな粒径のアルミナ粉末と小さな粒径のアルミナ粉末との混合粉末からスラリーを調製し、DPFにウォッシュコートすることでコート層を形成している。しかしながらこの方法では、細孔内に侵入する大きな粒子も少なからず存在し、小さな粒子とともに細孔を閉塞して圧損が増大する恐れがある。また圧損の増大を防止するためにコート量を少なくすると、触媒金属の担持密度が大きくなり高温時の粒成長によって耐久性が低下する。

【0011】

さらにコート層に NO_x 吸蔵材を含む連続再生式DPFでは、コート量が少ないと NO_x 吸蔵材とフィルタ基材との間に固溶などの反応が生じ、 NO_x 浄化能が低下するという問題がある。そこでコート量を多くすると、フィルタ基材との反応は抑制されるものの、細孔の閉塞によって排ガスと NO_x 吸蔵材との接触確率が低下し、 NO_x 浄化能が低下する。また圧損も上昇しPM捕集率も低下してしまう。

【0012】

ところで、セル隔壁の細孔内にPMが捕集される状況では、PMと触媒金属との接触確率が高く、かつ保温性が高いのでPMの酸化反応が円滑に進行する。またPMの捕集に伴って圧損が敏感に増大するため、圧損を検知することでPMの堆積量を推定することができる。したがって圧損が基準値を超えた場合に高温の

排ガスを流すなどの再生処理を行うことで、基準量以内の堆積量で P M を燃焼することができ、燃焼時に連続再生式 D P F が高温となることを防止することができる。

【 0 0 1 3 】

【特許文献 1】 特開平 09 - 173866 号

【 0 0 1 4 】

【特許文献 2】 特開平 09 - 220423 号

【 0 0 1 5 】

【特許文献 3】 特開平 06 - 159037 号

【 0 0 1 6 】

【発明が解決しようとする課題】

ところが低温時や P M が多量に排出される条件が続いた場合などには、P M の酸化速度より堆積速度の方が大きくなり、P M はセル隔壁に沿って層状に堆積する。セル隔壁の表面に層状に堆積した P M は、通常の条件ではセル隔壁との界面でのみ酸化されるため、堆積層とセル隔壁との間に空隙が生じ、堆積量の増加に伴う圧損の低下度合いが小さくなり、圧損検出感度が低下する。したがって圧損を検出して P M 堆積量を推定する方法では、推定された P M 堆積量と現実の堆積量との差が大きいという不具合がある。

【 0 0 1 7 】

また堆積層とセル隔壁との間に一旦空隙が生じると、堆積層の表面は触媒金属と接触しないため P M の酸化速度が低下してさらに表面堆積が進行し、堆積量がきわめて多くなる。そのため排ガス温度が上昇すると堆積した P M が一気に燃焼し、連続再生式 D P F が高温となって触媒金属が粒成長して劣化したり、溶損が生じたりするという問題がある。

【 0 0 1 8 】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、P M 浄化能を向上させるとともに、圧損検出感度の低下を抑制することを目的とする。

【 0 0 1 9 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化フィルタ触媒の特徴は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画し平均細孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の細孔を有するセル隔壁と、からなるハニカム構造体と、

セル隔壁の表面及び細孔内表面に形成され、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の多孔質酸化物である第1担体と、平均粒径がセル隔壁の平均細孔径の $1/20\sim 1/2$ の範囲にある多孔質酸化物である第2担体と、触媒金属と、を含む触媒層と、からなり、触媒層には第2担体が存在する部分と存在しない部分とがあり、触媒層の表面が凹凸形状となっていることにある。

【0020】

第2担体は第1担体よりなる層の表面に担持されていることが特に好ましい。またセル隔壁の気孔率が $60\sim 80\%$ であることがさらに望ましい。

【0021】

触媒層は、第1担体及び第2担体の少なくとも一方に担持された、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる NO_x 吸蔵材、又は低温で NO_x を吸着し高温で NO_x を放出する NO_x 吸着材を含むことが望ましい。

【0022】

そして本発明の排ガス浄化フィルタ触媒の製造方法の特徴は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画し平均細孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の細孔を有するセル隔壁と、からなるハニカム構造体を用意し、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の多孔質酸化物を主とするスラリーをセル隔壁にウォッシュコートして第1担体層を形成し、次いで平均粒径がセル隔壁の平均細孔径の $1/20\sim 1/2$ の範囲にある多孔質酸化物を主とするスラリーをセル隔壁にウォッシュコートして第2担体層を形成することにある。

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明の排ガス浄化フィルタ触媒では、平均細孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の細孔を有するセル隔壁をもつハニカム構造体を用い、そのセル隔壁に、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以

下の多孔質酸化物である第1担体と、平均粒径がセル隔壁の平均細孔径の $1/20 \sim 1/2$ の範囲にある多孔質酸化物である第2担体と、触媒金属と、を含む触媒層を形成している。第1担体は平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、セル隔壁の平均細孔径 ($20 \sim 40\mu\text{m}$) に比べてきわめて微細であるので、ウォッシュコート時にセル隔壁の細孔内に容易に入り、細孔内表面に厚さの薄いコート層を形成する。したがってそのコート量を規制することで、圧損の増大及びPMの捕集率の低下を抑制することができ、触媒金属とPMとの接触確率が高まるためPM浄化能が向上する。また有害ガス成分と触媒金属との接触確率も高まるため、HC、CO及びNO_x の浄化率も向上する。

【0024】

一方、第2担体は、平均粒径が第1担体より大きく、セル隔壁の平均細孔径の $1/20 \sim 1/2$ の範囲にあり、 $1 \sim 20\mu\text{m}$ と比較的大きな粒径である。そのためウォッシュコート時に細孔径が $20\mu\text{m}$ 以下の細孔内に入りにくく、第2担体はセル隔壁表面あるいは細孔径が大きな細孔内に偏在するようになる。したがって第2担体が存在しない部分では薄肉であり、第2担体が存在する部分では厚肉である、凹凸形状の触媒層となる。これによりPMが凸部分と衝突するため捕集されやすくなり、また触媒金属との接触確率が高まるため、PM捕集能及びPM浄化能が向上する。さらにPMの捕集量の増加に伴って圧損は飽和することなく敏感に増大するようになり、圧損検出感度の低下が抑制される。

【0025】

また触媒層には、第2担体によって部分的に厚さが厚い部分ができ、その部分では触媒成分の担持密度が低くなる。したがってNO_x 吸蔵材を担持した場合には、触媒層の厚い部分でNO_x 吸蔵材とセル隔壁との反応を抑制でき、担持密度が均一な場合に比較してNO_x 浄化能の耐久性が向上する。

【0026】

なおセル隔壁の平均細孔径は、断面の顕微鏡写真を画像処理することによって算出することができる。

【0027】

ハニカム構造体は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セルと、流入側セルに

隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セルと、流入側セルと流出側セルを区画するセル隔壁とからなるものである。

【0028】

このハニカム構造体は、コーディエライトなどの耐熱性セラミックスから製造することができる。例えばコーディエライト粉末を主成分とする粘土状のスラリーを調製し、それを押出成形などで成形し、焼成する。コーディエライト粉末に代えて、アルミナ、マグネシア及びシリカの各粉末をコーディエライト組成となるように配合することもできる。その後、一端面のセル開口を同様の粘土状のスラリーなどで市松状などに目封じし、他端面では一端面で目封じされたセルに隣接するセルのセル開口を目封じする。その後焼成などで目封じ材を固定することでハニカム構造体を製造することができる。

【0029】

そしてハニカム構造体のセル隔壁に平均細孔径が $20\sim 40\mu\text{m}$ の細孔を形成するには、上記したスラリー中にカーボン粉末、木粉、澱粉、樹脂粉末などの可燃物粉末などを混合しておき、可燃物粉末が焼成時に消失することで細孔を形成することができ、可燃物粉末の粒径及び添加量を調整することで細孔の粒径と気孔率を制御することができる。この細孔により入口側のセルと出口側のセルは互いに連通し、PMは細孔内に捕集されるが気体は入口側セルから出口側セルへと細孔を通過可能となっている。なおセル隔壁の平均細孔径が $20\mu\text{m}$ 未満では、細孔径の小さい細孔が第1担体で目詰まりして圧損が増大するため好ましくない。また平均細孔径が $40\mu\text{m}$ を越えると、ハニカム構造体の強度が低下して実用に耐えなくなる場合がある。

【0030】

セル隔壁の気孔率は、 $60\sim 80\%$ であることが望ましい。気孔率がこの範囲にあることで、触媒層を $100\sim 200\text{g/L}$ 形成しても圧損の増大を抑制することができる、強度の低下もさらに抑制することができる。そしてPMをさらに効率よく捕集することができる。

【0031】

セル隔壁の表面及び細孔内表面には、第1担体、第2担体及び触媒金属からな

る触媒層が形成されている。第 1 担体及び第 2 担体は多孔質酸化物からなり、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 などの酸化物あるいはこれらの複数種からなる複合酸化物を用いることができる。第 1 担体と第 2 担体とを同じ材質としてもよいし、異なる材質とすることもできる。また触媒層における第 1 担体と第 2 担体の構成比率は、重量比率で第 1 担体：第 2 担体＝5：1～1：5の範囲とするのが望ましい。第 1 担体がこの範囲より多いとセル壁の小さな細孔が目詰まりして圧損が増大する場合があります、また第 2 担体がこの範囲より少ないと凹凸形状にした効果がほとんど得られない。一方、第 1 担体がこの範囲より少ないと PM と触媒金属との接触確率が低下して PM 浄化能が低下する。

【0 0 3 2】

触媒層を形成するには、酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末をアルミナゾルなどのバインダ成分及び水とともにスラリーとし、そのスラリーをセル隔壁に付着させた後に焼成すればよい。スラリーをセル隔壁に付着させるには通常の浸漬法を用いることができるが、エアブローあるいは吸引によって、セル隔壁の細孔に強制的にスラリーを充填するとともに、細孔内に入ったスラリーの余分なものを除去することが望ましい。

【0 0 3 3】

第 1 担体は平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下のものであり、第 2 担体は平均粒径がセル隔壁の平均細孔径の $1/20 \sim 1/2$ の範囲にあるものである。第 1 担体と第 2 担体の混合粉末を含むスラリーを調製してウォッシュコート法にて触媒層を形成すると、セル隔壁の平均細孔径が $20 \sim 40\ \mu\text{m}$ であるので、第 1 担体は $20\ \mu\text{m}$ 以下の細孔にも入りやすく、セル隔壁の表面及び細孔内表面に均一に付着する。一方の第 2 担体は、粒径が大きいために $20\ \mu\text{m}$ 以下の細孔には入りにくく、セル隔壁表面と細孔径が大きな細孔内表面に偏在して付着する。したがって第 2 担体が存在しない部分では薄肉であり、第 2 担体が存在する部分では厚肉である凹凸形状の触媒層が形成される。

【0 0 3 4】

この場合の触媒層の形成量は、ハニカム構造体 1 L あたり 100～200 g とすることが好ましい。触媒層が 100 g/L 未満では、 NO_x 吸蔵材を担持したときに NO

NO_x 吸蔵能の耐久性の低下が避けられず、200 g/L を超えると圧損が高くなりすぎて実用的ではない。

【0035】

上記作用がさらに効果的に奏される本発明の製造方法では、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の第1担体を主とするスラリーをセル隔壁にウォッシュコートして第1担体層を形成し、次いで平均粒径がセル隔壁の平均細孔径の $1/20 \sim 1/2$ の範囲にある第2担体を主とするスラリーをセル隔壁にウォッシュコートして第2担体層を形成している。第1担体層の形成時には、微細な第1担体がセル隔壁の表面及びほとんどの細孔内表面に均一に付着する。そして第2担体層の形成時には、第2担体は粒径が大きいために $20\ \mu\text{m}$ 以下の細孔には入りにくく、また既に第1担体層が形成されている細孔は孔径がさらに小さくなっているため第2担体が入るのがさらに抑制され、第2担体層はセル隔壁表面と細孔径が大きな細孔内表面で第1担体層の表面にさらに偏在して形成される。

【0036】

したがって本発明の製造方法によれば、触媒層の凹凸形状をさらに確実に形成することができ、上記した本発明の排ガス浄化フィルタ触媒による作用効果をさらに向上させることができる。

【0037】

本発明の製造方法において、第1担体層のコート量は、ハニカム構造体 1 L あたり 30～150 g とすることが好ましい。第1担体層が 30 g/L 未満では、 NO_x 吸蔵材を担持したときに NO_x 吸蔵能の耐久性の低下が避けられず、30 g/L を越えると小さな細孔が目詰まりして圧損が上昇してしまう。また第2担体層のコート量は、ハニカム構造体 1 L あたり 30～150 g とすることが好ましい。第2担体層が 30 g/L 未満では凹凸形状とした効果が得られず、150 g/L を越えると大きな細孔が目詰まりして圧損が急激に上昇する。また上記した理由により、第1担体層と第2担体層の合計で、ハニカム構造体 1 L あたり 100～200 g とすることが好ましい。

【0038】

触媒層に含まれる触媒金属は、触媒反応によって NO_x を還元でき、かつ PM の

酸化を促進するものであれば用いることができるが、少なくともPt、Rh、Pdなどの白金族の貴金属から選ばれた一種あるいは複数種を用いることが好ましい。貴金属の担持量は、ハニカム構造体の体積1リットルあたり1～5 gの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持しても活性が飽和するとともにコストアップとなってしまう。

【0039】

また貴金属を担持するには、貴金属の硝酸塩などを溶解した溶液を用い、吸着担持法、含浸担持法などによって酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末からなるコート層に担持すればよい。また酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末に予め貴金属を担持しておき、その触媒粉末を用いて触媒層を形成することもできる。

【0040】

触媒層は、第1担体及び第2担体の少なくとも一方に担持された、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる NO_x 吸蔵材を含むことが望ましい。触媒層に NO_x 吸蔵材を含めば、触媒金属による酸化によって生成した NO_2 を NO_x 吸蔵材に吸蔵できるので、 NO_x の浄化活性がさらに向上する。この NO_x 吸蔵材としては、K、Na、Cs、Liなどのアルカリ金属、Ba、Ca、Mg、Srなどのアルカリ土類金属、あるいはSc、Y、Pr、Ndなどの希土類元素から選択して用いることができる。中でも NO_x 吸蔵能に長けたアルカリ金属及びアルカリ土類金属の少なくとも一種を用いることが望ましい。

【0041】

この NO_x 吸蔵材の担持量は、ハニカム構造体の体積1リットルあたり0.15～0.45モルの範囲とすることが好ましい。担持量がこれより少ないと活性が低すぎて実用的でなく、この範囲より多く担持すると貴金属を覆って活性が低下するようになる。また NO_x 吸蔵材を担持するには、酢酸塩、硝酸塩などを溶解した溶液を用い、含浸担持法などによって第1担体及び第2担体よりなるコート層に担持すればよい。また酸化物粉末あるいは複合酸化物粉末に予め NO_x 吸蔵材を担持しておき、その粉末を用いて触媒層を形成することもできる。

【0042】

NO_x 吸蔵材は、少なくとも第2担体に担持することが望ましい。第2担体が存

在する部分では触媒層の厚さが厚いので、 NO_x 吸蔵材とセル隔壁との反応を抑制することができ、 NO_x 浄化能の耐久性が向上する。

【0043】

また触媒層は、低温で NO_x を吸着し高温で NO_x を放出する NO_x 吸着材を含むことも好ましい。低温域では排ガス中の NO は NO_2 として NO_x 吸着材に吸着され、高温域では NO_x 吸着材から NO_2 が脱離し、脱離した NO_2 によってPMの酸化浄化が促進される。この NO_x 吸着材としては、ジルコニアに貴金属を担持した粉末、あるいは CeO_2 に貴金属を担持した粉末などを用いることができる。

【0044】

NO_x 吸着材の下流側に、触媒金属と共に NO_x 吸蔵材を担持しておくことも好ましい。こうすることでPMとの反応によって生成した NO が下流側の NO_x 吸蔵材に吸蔵されて還元浄化される。また上流側に NO_x 吸蔵材を担持していないので、その部分では NO_x 吸蔵材とセル隔壁との反応が生じず、触媒層の厚さを薄くすることができ圧損の増大をさらに抑制することができる。

【0045】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0046】

（試験例）

直径 129mm, 長さ 150mm, 体積約2000cc, セル数 300セル/inch² の、四角形セルをもつストレートハニカム形状の基材を用意した。基材の気孔率は65%、平均細孔径は23 μm である。

【0047】

次にアルミナ, タルク, カオリン, シリカからなるコーディエライト組成の粉末に所定量の有機バインダと水を混合し、安定した保形性のあるクリーム状のペーストを調製する。このペーストを用い、所定長さのパイプをもつペースト注入機（ディスペンサ）を用いて、基材の上流側端面に一列ずつ交互に目詰めして上流栓を形成した。一方、基材の下流側端面では、上流栓をもたないセルを目詰めして下流栓を形成した。その後1400℃で焼成し、流入側セルと流出側セルをもつ

ハニカム構造体を形成した。

【0048】

このハニカム構造体を用い、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を主とするスラリーをウォッシュコートし、 110°C で乾燥後 450°C で焼成してコート層を形成した。このコート工程の回数を変化させ、種々のコート量でコートされたコート層をもつハニカム構造体を複数種類作製した。一方、平均粒径 $3\mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用い、同様にして種々のコート量でコートされたコート層をもつハニカム構造体を複数種類作製した。

【0049】

各種コート層をもつハニカム構造体と、ブランクとしてコート層をもたないハニカム構造体を、それぞれ 2 L ディーゼルエンジンの排気系に装着し、 $1600\text{ rpm} \times 30\text{Nm}$ 、入りガス温度 200°C の排ガスを流通させ、PM がハニカム構造体 1 L あたり 0.5 g 堆積した時の圧損をそれぞれ測定した。結果を、コート層をもたない場合の圧損を 100 とした時の相対値で図 7 に示す。

【0050】

図 7 より、コート量が約 80 g/L 以下であれば、圧損はアルミナ粉末の粒径に関わらないが、それ以上のコート量になると粒径の大きなアルミナ粉末では圧損が急激に増大していることがわかる。したがってコート量を 150 g/L とする場合には、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の粉末と平均粒径 $3\mu\text{m}$ の粉末で、それぞれ 75 g/L ずつコートするのが望ましいので、実施例 1 ではそのようにすることとした。

【0051】

(実施例 1)

図 1 に本実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の断面図と、その要部拡大断面図を示す。この排ガス浄化フィルタ触媒は、ハニカム構造体 1 と、ハニカム構造体 1 のセル隔壁 12 に形成された第 1 担体層 2 及び第 2 担体層 3 とから構成されている。

【0052】

ハニカム構造体 1 は、排ガス下流側で目詰めされた流入側セル 10 と、流入側セル 10 に隣接し排ガス上流側で目詰めされた流出側セル 11 と、流入側セル 10 と流出

側セル11を区画するセル隔壁12と、から構成されている。セル隔壁12には、径の小さな小細孔13及び径の大きな大細孔14がランダムに存在し、第1担体層2はセル隔壁12の表面、小細孔13の内表面、大細孔14の内表面にほぼ均一に形成されている。一方、第2担体層3は、セル隔壁12の表面及び大細孔14の内表面では第1担体層2の上層として形成されているが、小細孔13の内表面にはほとんど形成されていない。

【0053】

以下、この排ガス浄化フィルタの製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0054】

直径 129mm, 長さ 150mm, 体積約2000cc, セル数 300セル/inch² の、四角形セルをもつストレートハニカム形状の基材を用意した。基材の気孔率は65%、平均細孔径は23 μ mである。

【0055】

次にアルミナ、タルク、カオリン、シリカからなるコーディエライト組成の粉末に所定量の有機バインダと水を混合し、安定した保形性のあるクリーム状のペーストを調製する。このペーストを用い、所定長さのパイプをもつペースト注入機（ディスペンサ）を用いて、基材の上流側端面に一斉ずつ交互に目詰めして上流栓を形成した。一方、基材の下流側端面では、上流栓15をもたないセルを目詰めして下流栓を形成した。その後1400℃で焼成し、流入側セル10と流出側セル11をもつハニカム構造体1を形成した。

【0056】

続いてアルミナ、チタニア、ジルコニアを主成分とし平均粒径 0.5 μ mの第1担体粉末を主とするスラリーを、流入側セル10及び流出側セル11内に流入させてハニカム構造体1にウォッシュコートし、110℃で乾燥後 450℃で焼成して第1担体層2を形成した。第1担体層2はハニカム構造体1の1リットルあたり75g形成された。

【0057】

次いでアルミナ、チタニア、ジルコニアを主成分とし平均粒径 3 μ mの第2担

体粉末を主とするスラリーを流入側セル10及び流出側セル11内に流入させて、第1担体層2をもつハニカム構造体1にウォッシュコートし、110℃で乾燥後450℃で焼成して第2担体層3を形成した。第2担体層3はハニカム構造体1の1リットルあたり75g形成された。

【0058】

その後、含浸担持法によりPt, Li, Ba及びKをそれぞれ担持した。ハニカム構造体1の1リットルあたりの担持量は、Ptが3g、Liが0.2モル、Baが0.1モル、Kが0.05モルである。

【0059】

上記した製造方法によれば、平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ の微小粒径の第1担体粉末は、セル隔壁12の表面、小細孔13の内表面、大細孔14の内表面にはほぼ均一に付着し、薄く均一な第1担体層2が形成される。そして平均粒径 $3\mu\text{m}$ の第2担体粉末のスラリーをコートすると、小細孔13には入りにくいため、セル隔壁12の表面及び大細孔14の内表面で第1担体層2の表面に付着し、凸形状の第2担体層3が形成される。

【0060】

(実施例2)

第2担体層3の形成時にスラリーを流出側セル11のみに流入させたこと、第2担体層3をハニカム構造体1の1リットルあたり50g形成したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の排ガス浄化フィルタ触媒を調製した。

【0061】

この排ガス浄化フィルタ触媒は、図2に示すように、流入側セル10のセル隔壁12表面に第2担体層3が形成されていないこと以外は実施例1と同様の構成である。

【0062】

(実施例3)

実施例1と同様のハニカム構造体1を用い、アルミナ、チタニア、Pt-Pd担持ジルコニアを主成分とし平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ の第1担体粉末を主とするスラリーを、流入側セル10及び流出側セル11内に流入させてハニカム構造体1にウォッシュ

コートし、110℃で乾燥後 450℃で焼成して第1担体層2を形成した。第1担体層2はハニカム構造体1の1リットルあたり75g形成された。

【0063】

なおPt-Pd担持ジルコニアは、ジルコニア粉末にコロイド白金及び硝酸パラジウムの水溶液を含浸担持させることでPt-Pd複合貴金属として担持したNO_x吸着材であり、得られた第1担体層2では、ハニカム構造体1の1リットルあたりPt及びPdがそれぞれ1.5g担持されている。

【0064】

次いでアルミナ、チタニア、ジルコニアを主成分とし平均粒径3μmの第2担体粉末を主とするスラリーを、実施例2と同様に流出側セル11内に流入させて、第1担体層2をもつハニカム構造体1にウォッシュコートし、110℃で乾燥後450℃で焼成して第2担体層3を形成した。第2担体層3はハニカム構造体1の1リットルあたり50g形成された。

【0065】

その後、流出側セル11内のみに水溶液を流入させる含浸担持法により、第2担体層3にPt、Li、Ba及びKをそれぞれ担持した。第2担体層3におけるハニカム構造体1の1リットルあたりの担持量は、Ptが3g、Liが0.2モル、Baが0.1モル、Kが0.05モルである。

【0066】

(比較例1)

第1担体層2の形成時に平均粒径3μmの第2担体粉末を用い、第2担体層3の形成時に平均粒径0.5μmの第1担体粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の排ガス浄化フィルタ触媒を調製した。

【0067】

(比較例2)

第1担体層2をハニカム構造体1の1リットルあたり150g形成し、第2担体層3を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の排ガス浄化フィルタ触媒を調製した。

【0068】

＜試験・評価＞

実施例 1, 2 及び比較例 1, 2 の排ガス浄化フィルタ触媒を 2 L ディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ装着し、2450 rpm×52Nm, リーン定常, 入りガス温度 300℃, スモークメータで測定された入りスモーク量 6.5% の条件で排ガスを流通させ、PM 捕集量と圧損上昇挙動を測定した。PM 捕集量と圧損との関係を図 3 に、PM 捕集量と捕集率との関係を図 4 にそれぞれ示す。

【0069】

図 3 より、各実施例の触媒の曲線は各比較例に比べて直線に近く、圧損は PM 捕集量にはほぼ比例していることから、各実施例の触媒の方が各比較例に比べて圧損検出感度の低下が抑制されていることがわかる。また図 4 より、各実施例の触媒は各比較例に比べて捕集効率が高いこともわかる。

【0070】

すなわち本発明の排ガス浄化フィルタ触媒によれば、PM を効率よく捕集することができ、しかも圧損検出感度が高いので、圧損を検知することで PM の堆積量を推定することができ、圧損が基準値を超えた場合に高温の排ガスを流すなどの再生処理を行うことで、少量の堆積量で PM を燃焼することができる。これにより燃焼時に連続再生式 DP F が高温となることを防止することができ、溶損などの不具合を未然に防止することができる。

【0071】

次に、実施例 1～3 及び比較例 1, 2 の排ガス浄化フィルタ触媒を 2 L ディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ装着し、11 Lap モード（入りガス温度 220～370℃）にて 200km 走行後、入りガス中 PM 量－出ガス中 PM 量の値と、堆積残存 PM 量との重量差から PM 酸化率をそれぞれ算出した。結果を図 5 に示す。

【0072】

また実施例 1～3 及び比較例 1, 2 の排ガス浄化フィルタ触媒を 2 L ディーゼルエンジンの排気系にそれぞれ装着し、650℃ の排ガス中を 50 時間流通させる熱耐久後、2900 rpm×80Nm, 入りガス温度 300℃ の排ガス中に軽油を添加して流通させた後の NO_x 吸蔵量をそれぞれ測定した。結果を図 6 に示す。なお軽油の添加量は、燃費悪化率 3 % となるようにした。

【0073】

図5より、各実施例の触媒は各比較例に比べて高いPM酸化率を示し、PM浄化能に優れていることが明らかである。また実施例2は実施例1よりPM酸化能が向上しているが、これは、流入側セル10に第2担体層3が形成されていないためにセル隔壁12の細孔内部に流入するPM量が増し、捕捉されたPMと触媒金属との接触確率が高まったためと考えられる。実施例3は実施例2よりさらにPM酸化率が高く、これは、NO_x 吸着触媒から放出されたNO₂ によってもPMが酸化されたためと考えられる。

【0074】

さらに図6より、実施例1の触媒は各比較例より耐久後のNO_x 吸蔵量が多いことがわかり、これは第2担体層3の形成されている部分の触媒層が厚いためにNO_x 吸蔵材とセル隔壁12との反応が抑制されたためと考えられる。なお実施例2及び実施例3は、NO_x 吸蔵能が実施例1に比べて劣るが、実施例2、3では第2担体層3のコート量が実施例1に比べて少ないためと考えられる。

【0075】

一方、比較例1では、粒径の大きな第2担体粉末を先にコートし、その後に粒径の小さな第1担体粉末をコートしているため、第2担体粉末どうしの隙間に第1担体粉末が充填され、その結果、触媒層の凹凸形状がほとんど形成されなかったと考えられる。そのため比較例2と同様に圧損挙動、PM捕集率などに効果が見られず、比較例2と同等の特性となっている。

【0076】**【発明の効果】**

すなわち本発明の排ガス浄化フィルタ触媒によれば、PM浄化能が向上するとともに、圧損検出感度の低下が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の断面図と要部拡大断面図である。

【図2】 本発明の第2の実施例の排ガス浄化フィルタ触媒の要部拡大断面図である。

【図 3】 PM捕集量に対する圧損の関係を示すグラフである。

【図 4】 PM捕集量に対する PM捕集率の関係を示すグラフである。

【図 5】 実施例及び比較例の触媒の PM酸化率を示すグラフである。

【図 6】 実施例及び比較例の触媒の耐久後の NO_x 吸蔵量を示すグラフである。

。

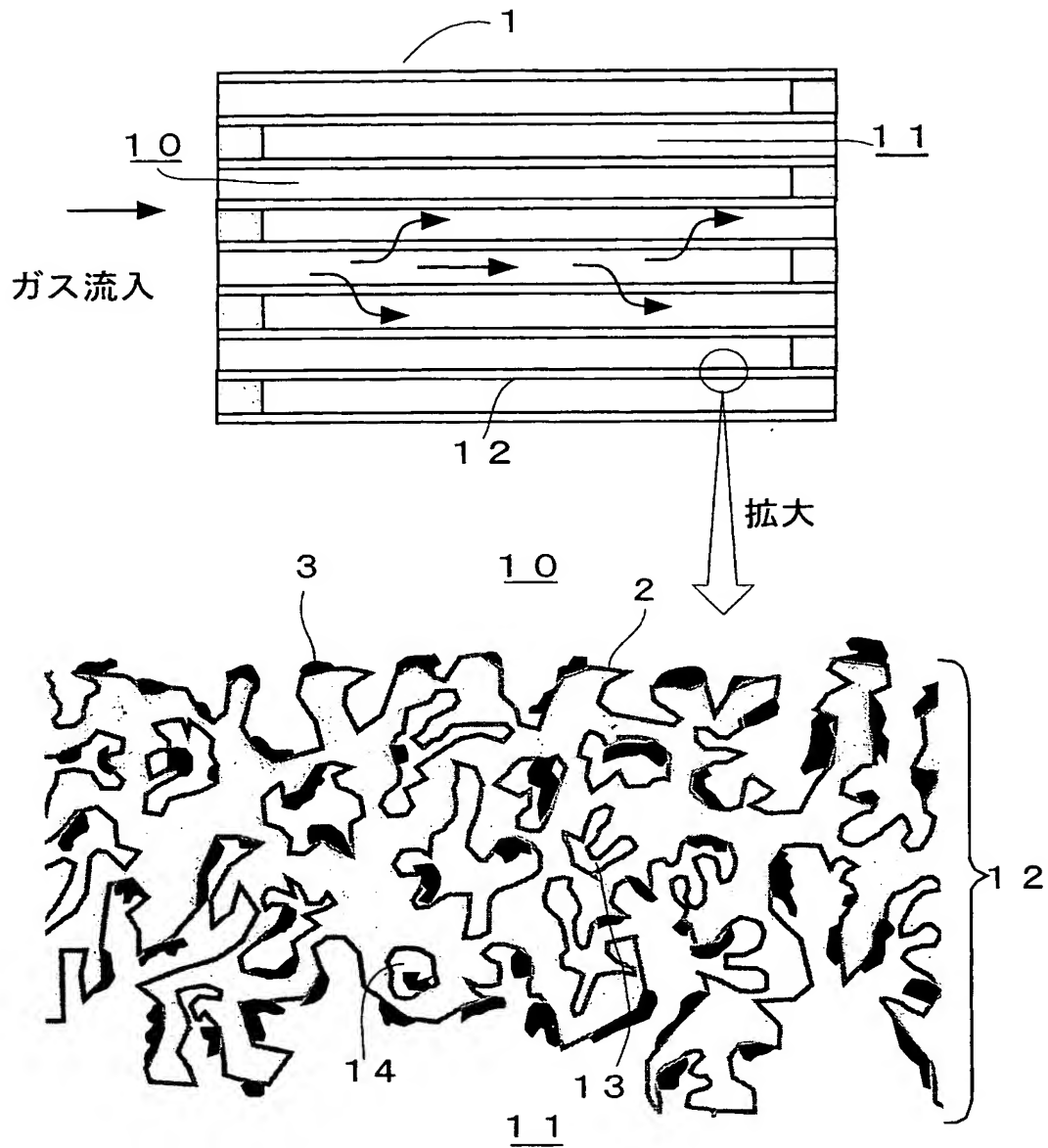
【図 7】 コート量と圧損の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

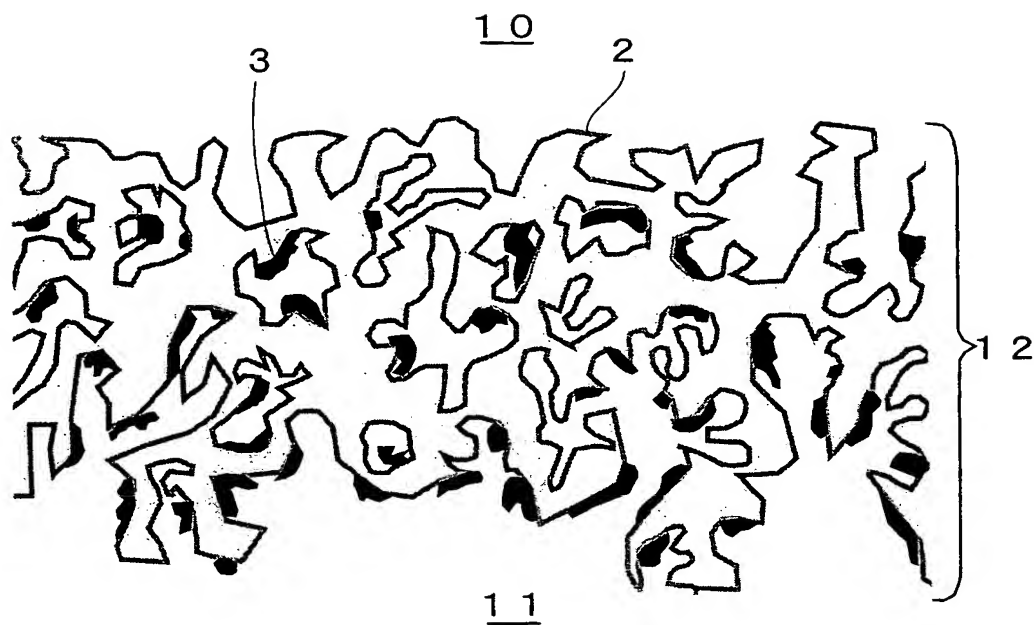
- | | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 1：ハニカム構造体 | 2：第 1 担体層 | 3：第 2 担体層 |
| 10：流入側セル | 11：流出側セル | 12：セル隔壁 |
| 13：小細孔 | 14：大細孔 | |

【書類名】 図面

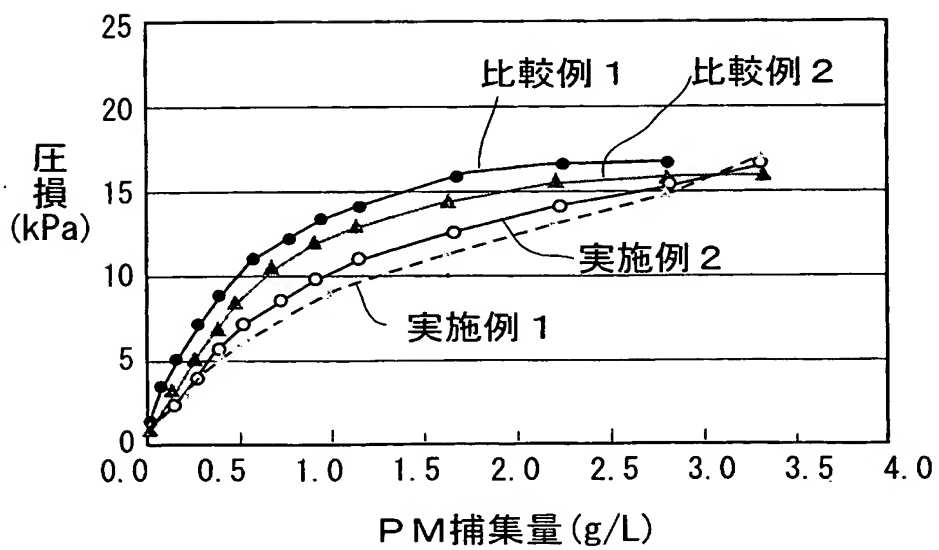
【図 1】



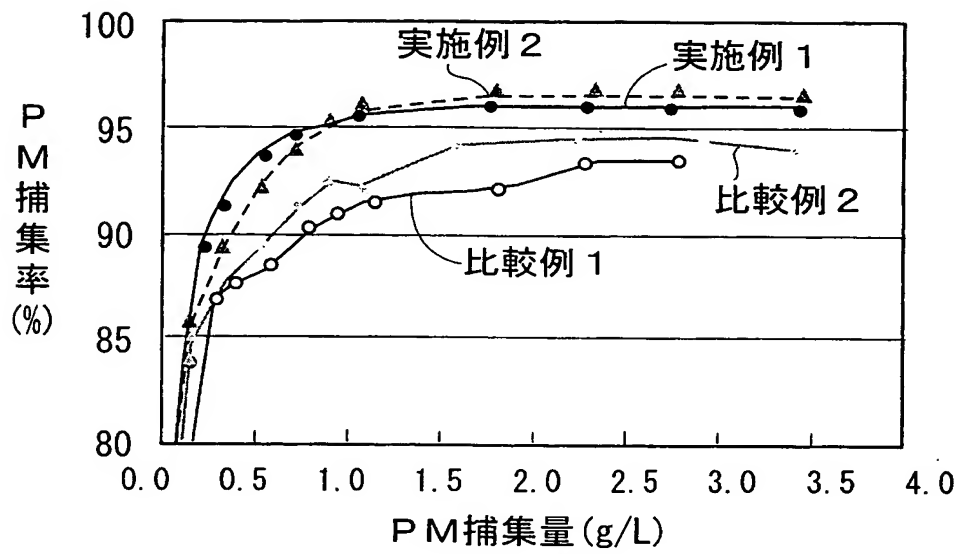
【図 2】



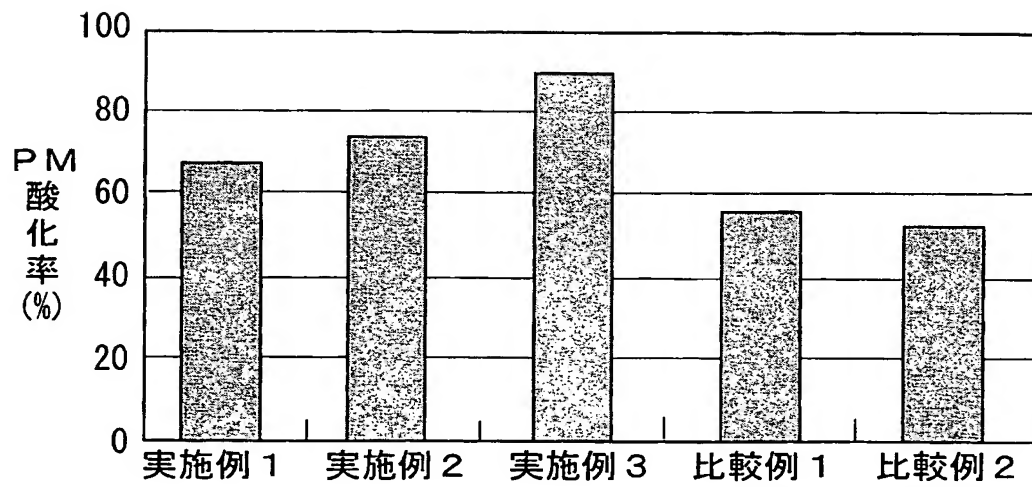
【図 3】



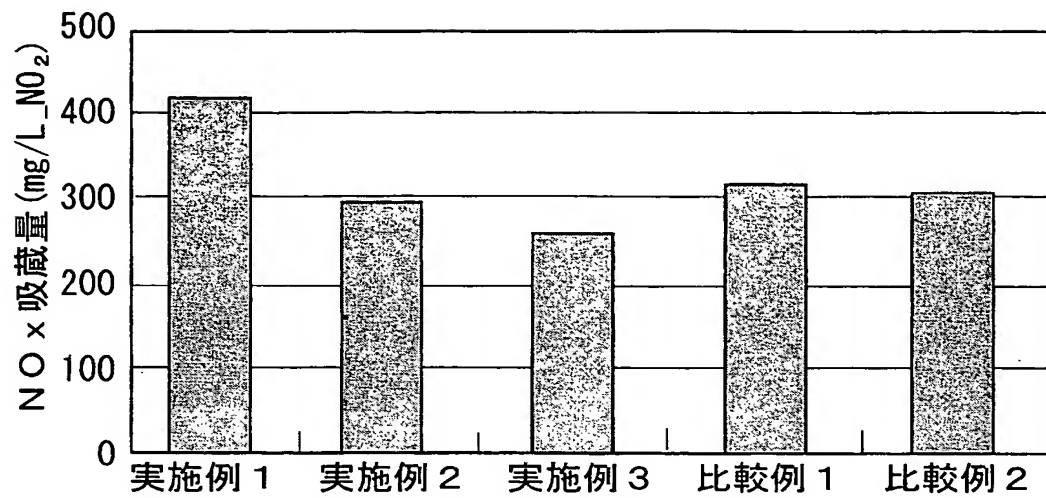
【図 4】



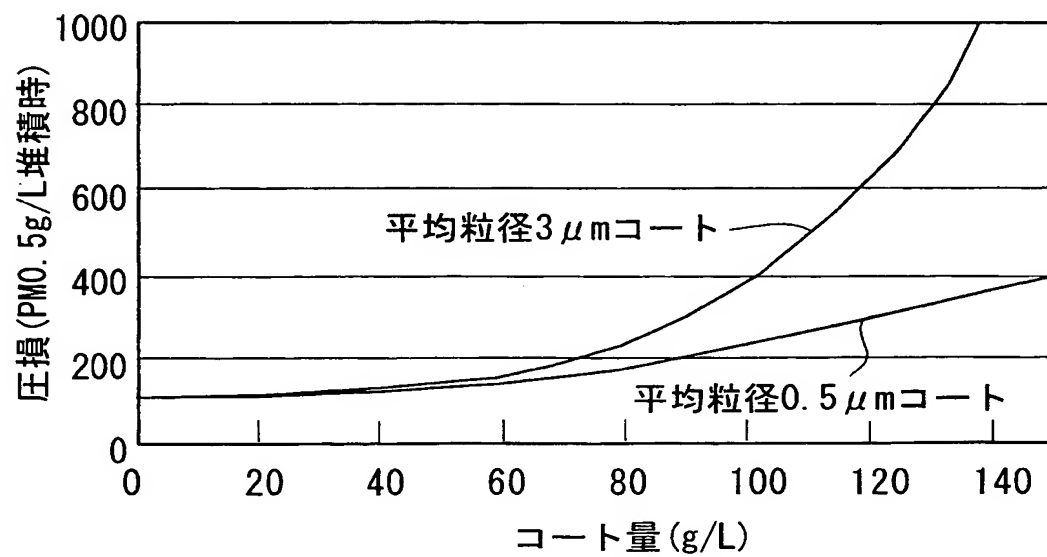
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 P M 浄化能をさらに向上させるとともに、圧損検出感度を向上させ、かつ NO_x 浄化能の耐久性を向上させる。

【解決手段】 平均細孔径が $20 \sim 40 \mu\text{m}$ の細孔を有するセル隔壁 12 の表面及び細孔内表面に、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の第 1 担体 2 と、平均粒径がセル隔壁の平均細孔径の $1/20 \sim 1/2$ の範囲にある第 2 担体 3 と、触媒金属とを含む触媒層を形成し、触媒層には第 2 担体 3 が存在する部分と存在しない部分とがあり、表面が凹凸形状となっている構造とした。

第 2 担体 3 は細孔径が $20 \mu\text{m}$ 以下の細孔内に入りにくく、セル隔壁表面あるいは細孔径が大きな細孔内に偏在する。したがって P M が凸部に衝突して捕集されやすくなり、触媒金属と接触確率が高まる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 6 8 2 4 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社